Ueber

Monobrombrenztraubensäure

und

Furazancarbonsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PAUL F. GANS

aus Frankfurt a./M.

STRASSBURG
DRUCK VON J. H. ED. HEITZ (HEITZ & MÜNDEL)
1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0053

SEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Der experimentelle Theil nachstehender Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Strassburg auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. L. Wolff ausgeführt. Für die mir von ihm so reichlich zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, sei mir auch an dieser Stelle eine angenehme Pflicht.

I.

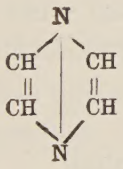
Ueber Monobrombrenztraubensäure.

Einleitung.

Folgende Untersuchung hatte den Zweck, die bisher nicht bekannte Monobrombrenztraubensäure darzustellen und deren Verhalten gegen Ammoniak und Anilin zu untersuchen. Es sollte festgestellt werden, ob auch für diese Säure von der Konstitution $CH_2Br - CO - COOH$ die von L. Wolff aufgefundene allgemeine Reaktion gelte, nach der Verbindungen, welche die Gruppe

$$\begin{array}{l} -CH\ Br(Cl) \\ | \\ -CO \end{array}$$

enthalten, sich mit Ammoniak zu Pyrazinen und mit Anilin zu Indolen condensiren. Wenn dies der Fall war, so war die Möglichkeit gegeben, sowohl das bis jetzt noch unbekannte Pyrazin



als auch das Indol auf einfache Weise gewinnen zu können.

Ich halte es für zweckmässig, der Beschreibung meiner in dieser Richtung angestellten Versuche, welche leider zu einem bestimmten Resultat nicht führten, eine historische Entwickelung der erwähnten, von einem eigenartigen Schicksal verfolgten Pyrazin- und Indolsynthesen voranzustellen, weil die diesbezügliche Litteratur sich auf kleine weit zerstreute Abhandlungen erstreckt, welche, von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus, bis jetzt noch nicht besprochen wurden.

A. Pyrazinsynthesen.

Gelegentlich der Untersuchungen von Isonitroso-Verbindungen machte Gutknecht[1] die auffallende Beobachtung, dass bei der Reduktion von Isonitrosomethylaceton mittelst Zinn und Salzsäure nicht die zugehörige Amidoverbindung, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3{-}CO \\ | \\ CH_3{-}C{=}N(OH) \end{matrix} + 4\,H = \begin{matrix} CH_3{-}CO \\ | \\ CH_3{-}CHNH_2 \end{matrix} + H_2O$$

entstanden war, sondern eine neue Base von der vermeintlichen Zusammensetzung C_4H_7N, wie aus der Analyse des betreffenden Platinchloriddoppelsalzes hervorging. Die Base selbst konnte Gutknecht nicht analysenrein erhalten.

---

[1] Ber. XII, 2291. Ber. XIII, 1116.

Treadwell[1] reducirte das nächsthöhere homologe Isonitrosoketon, nämlich das Isonitrosoaethylaceton, wobei er eine Base erhielt, der die empirische Formel C^5H^8N zukam, die also ein Wasserstoffatom weniger besass, als nach den Ergebnissen Gutknechts zu erwarten war. Er wiederholte deshalb die Versuche von Gutknecht und fand nun, dass dem aus Isonitrosomethylaceton dargestellten Körper die Zusammensetzung C^4H^6N zugesprochen werden musste.

Gutknecht glaubte die von ihm erhaltene Base als inneres Anhydrid des Amidoketons

$$CH_3—CH(NH_2)—CO—CH_3, \text{ also als } CH_3—\underset{\diagdown\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!\diagup\ N}{CH—C}—CH_3$$

auffassen zu müssen. Diese Auffassung entsprach allerdings der damals üblichen Ansicht, dass wohl alle Nitro- oder Nitrosoketone durch Reduktionsmittel entweder in Amidoverbindungen oder durch Wasseraustritt in deren Anhydride übergehen. So liefert das Baeyer'sche Orthonitrophenylaceton:

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ CH_2—CO—CH_3 \end{cases}$$

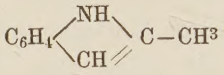
bei der Reduktion zunächst den Amidokörper

$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ CH_2—CO—CH_3 \end{cases}$$

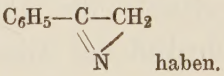
---

[1] Ber. XIV, 1469.

der unter Wasserabspaltung das Methylketol gibt, von der Formel:



Auch das von Staedel durch Einwirkung von Ammoniak auf gebromtes Acetophenon, sogenanntes Phenacylbromid $C^6H^5COCH^2Br$, erhaltene Isoindol[1] sollte die Constitution



haben.

Als nun Treadwell fand, dass die durch Reduktion der Isonitrosokörper erhaltenen Basen nicht die Zusammensetzung $C^nH^{2n-1}N$ sondern $C^nH^{2n-2}N$ besassen, konnte an der Auffassung, die betreffenden Körper seien innere Anhydride von Amidoverbindungen, nicht mehr festgehalten werden.

Treadwell machte die Dampfdichtebestimmungen dieser Körper, wobei sich ergab, dass letztere das doppelte Moleculargewicht besassen, dass also den von Gutknecht und Treadwell erhaltenen Verbindungen die Zusammensetzung $C^8H^{12}N^2$ bezw. $C^{10}H^{16}N^2$ zukam.

V. Meyer und Treadwell[2] führtendarauf hin für die neue Gruppe von Körpern, welche die allgemeine Formel $C^nH^{2n-4}N^2$ haben, den Namen «Ketine» ein.

---

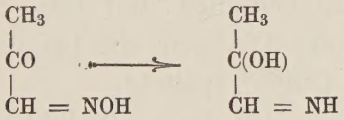
[1] Ueber Isoindol siehe weiter unten Seite 18.

[2] Ber. XIV, 1150.

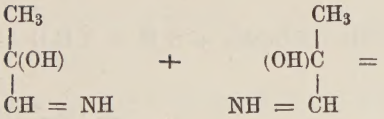
Die aus Acetessigester und dessen homologen mit salpetriger Säure dargestellten Nitrosoketone enthalten, wie von V. Meyer nachgewiesen wurde, die Oximidgruppe =N(OH).

Die Entstehung der «Ketine» aus Isonitrosoverbindungen erklärt sich nun mit Leichtigkeit, wie V. Meyer[1] und seine Schüler glaubten, wenn man annimmt, dass die Isonitrosogruppe zunächst reducirt wird und dann nach der Reduktion der Carbonylgruppe zwischen zwei Molecülen Pinakonbindung statt hat, so dass, wenn wir vom einfachsten Isonitrosoketon, dem Isonitrosoaceton ausgehen; folgendes Schema in Betracht kommt:

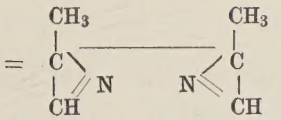
I.



II.



III.



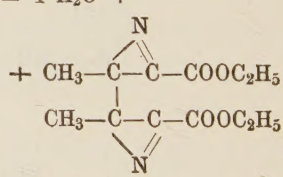
[1] Ber. 10, 2076; 11, 320; 12, 2291; 13, 1116; 14, 1469; 15, 1047; 15, 1876.

Der so entstehende Körper wäre das einfachste Ketin, während die von Gutknecht und Treadwell isolirte Base $C_8H_{12}N_2$ als Dimethylketin zu bezeichnen wäre. Der Gedanke, dass vielleicht bei der Reduktion der Isonitrosoketone mit Zinn und Salzsäure die letztere eine wesentliche Rolle spielen und eventuell die Condensation veranlassen könnte, ist von der Hand zu weisen, da bei Benutzung von Natriumamalgam dieselben Vorgänge stattfinden.[1]

Wie übrigens Wleügel[2] gefunden hat, verhält sich der Isonitrosoacetessigester bei der Reduktion ebenso, wie die Isonitrosoketone; auch hier findet direct Ketinbildung statt. Er erhielt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure den Aethylester der Ketindicarbonsäure $C^8H^8N^2O^4$, welche sich beim Erhitzen in Kohlensäure und das einfachste von Treadwell und Steiger aus Isonitrosoaceton erhaltene Ketin $C^6H^8N^2$ spaltete.

Der Vorgang bei dieser Reduktion findet nach Wleügel Ausdruck in folgender Gleichung:

$$2\ CH_3{-}CO{-}C(NOH){-}COOC_2H_5 + 6\ H = 4\ H_2O +$$



Dabei hat er allerdings schon den Gedanken ausgesprochen, dass die Ketine vielleicht in naher Be-

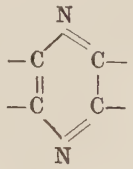
---

[1] Ber. XIV, 2158.

[2] Ber. XV, 1050.

ziehung zum Pyridin ständen, man könnte sie als Pyridine auffassen, in denen eine CH-Gruppe durch das gleichwerthige Stickstoffatom ersetzt sei.

Oeconomides[1], der diese Ansicht zu stützen versuchte, legte, ohne jede experimentelle Grundlage, den Ketinen den Kern



bei.

Er glaubt die Existenz dieses Ringes dadurch bewiesen zu haben, dass aus dem Knorr'schen[2] Imidoisonitrosobuttersäureester durch Condensation mit Chlorzink die Wleügel'sche Säure, wenigstens, nach seiner Meinung, entstand. Ob Oeconomides wirklich die betreffende Säure in Händen gehabt hat, ist durchaus nicht bewiesen. Eine Analyse hat er nicht gemacht. Er erhielt: «kleine Mengen einer Säure, welche — soweit er feststellen konnte — mit der Wleügel'schen Verbindung identisch war.»

Eine ganz andere Beleuchtung erhielt die Kenntniss der Ketine durch die Arbeiten von L. Wolff[3] über Bromlaevulinsäure. Wolff stellte aus dem Dibromadditionsprodukt des Angelicalactons mittelst Wasser eine Monobromlaevulinsäure dar. Dieselbe Säure erhielt er auch aus der Laevulinsäure selbst,

---

[1] Ber. XIX, 2524.

[2] Ber. XVII, 1640.

[3] Ber. XX, 427.

indem er diese in salzsaurer Lösung bromirte. Nähere Angaben über diese besondere Art der Bromirung werden im experimentellen Theile erfolgen.

Die so dargestellte Monobromlaevulinsäure erwies sich als ein β-Bromsubstitutionsprodukt, und zwar wurde die Constitution

$$CH_3—CO—CHBr—CH_2—COOH$$

durch die Ueberführung der Säure in Acetacrylsäure, β-Hydroxylaevulinsäure, Tetramethylpyrazin und Dimethylindol festgestellt.[1]

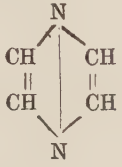
Wird die Bromlaevulinsäure mit Ammoniak bei geeigneten Versuchsbedingungen behandelt, so erhält man eine Base $C_8H_{12}N_2$, welche identisch ist mit dem von Gutknecht und Treadwell dargestellten Dimethylketin. Als Wolff diesen Körper näher untersuchte, war es zunächst auffallend, dass er entgegen den Angaben von Gutknecht und Treadwell, mit Jodmethyl eine wohlcharakterisirte Verbindung erhielt. Beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl auf 100° resultirte die Verbindung $C^8H^{12}N^2CH_3J+2\ H_2O$, welche das Jodür einer Ammoniumbase vorstellt. Hieraus konnte Wolff folgern, dass die Verbindung eine tertiäre Base sei, und mit dieser Auffassung steht auch das Verhalten dieser Base gegen salpetrige Säure und gegen Benzoylchlorid, welche beide ohne Einwirkung sind, in Uebereinstimmung.

Die vorsichtig geleitete Oxydation derselben in alkalischer Lösung ergibt unter anderem eine vier-

[1] Ber. XX, 432; XXI, 123.

basische Säure $C^4 (COOH)^4 N^2$, so dass die Existenz von vier Methylgruppen im Dimethylketin nachgewiesen ist.

Durch diese Untersuchungen war eine sichere Grundlage zur Beurtheilung der Constitution der Ketine gegeben, und Wolff nahm an, dass letztere sich von der Base $C_4H_4N_2$=



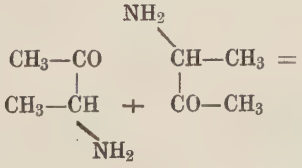
als Muttersubstanz, für die der Name Pyrazin eingeführt wurde, ableiten. Dementsprechend wäre das Dimethylketin als Tetramethylpyrazin aufzufassen, und die Bildungsweise desselben aus Bromlaevulinsäure lässt sich dann in folgender Weise veranschaulichen:

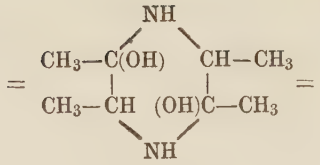
I. Unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure entsteht ein Amidoketon:

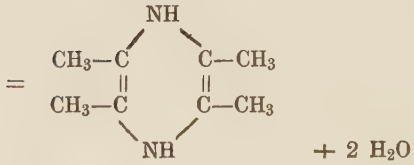
$$CH_3—CO—CHBr—CH_2COOH + NH_3 =$$

$$= CH_3—CO—CH\begin{matrix}NH_2\\CH^3\end{matrix} + CO_2 + HBr.$$

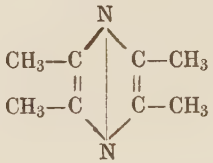
II. Zwei Moleküle des Amidoketons condensiren sich unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser:





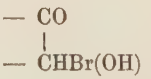


III. Der so entstandene Körper verliert, indem die Bindung der Stickstoffatome untereinander bewirkt wird, zwei Wasserstoffatome und geht dadurch über in:



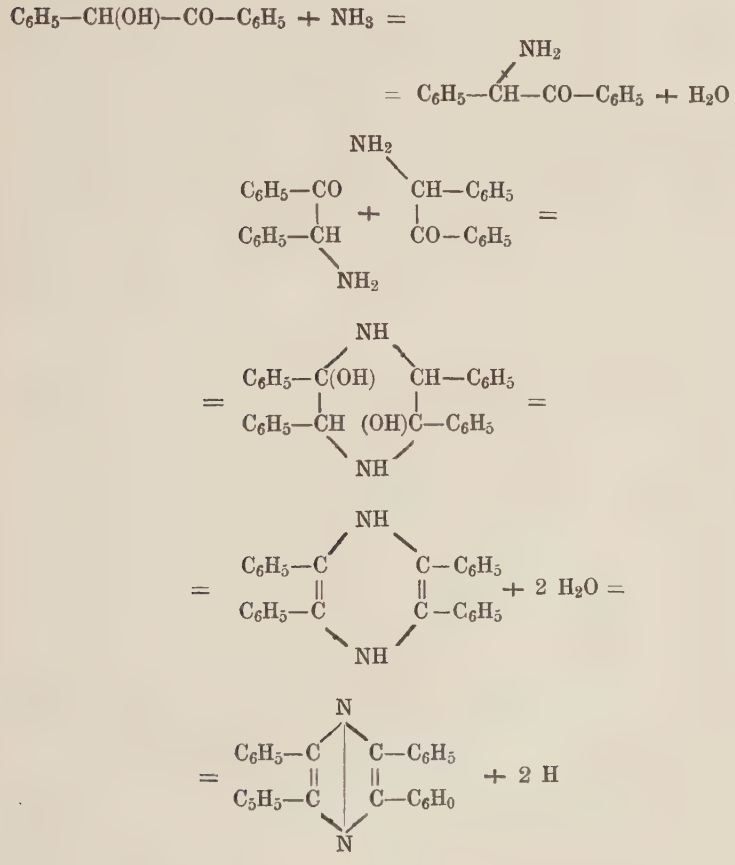
Bei der Reaction konnte allerdings eine Wasserstoffentwickelung nicht constatirt werden, so dass wohl angenommen werden muss, dass derselbe zu weiterer Reduktion verwandt wird.

Zugleich zeigte Wolff, dass diese Pyrazinsynthese nicht vereinzelt dasteht, dass schon seit Jahren mehrere solcher Pyrazine bekannt sind, die in gleicher Weise aus Körpern mit der Gruppe



mittels Ammoniak erhalten wurden, deren Zusammengehörigkeit bisher nicht erkannt worden war.

So erhielt Erdmann[1] aus Benzoin und Ammoniak das sogenannte Benzoinimid, für das von Japp und Wilson[2] die Zusammensetzung $C_{28}H_{20}N_2$ festgestellt wurde, und welches nun nach der neuen Auffassung als Tetraphenylpyrazin zu bezeichnen ist. Dasselbe entsteht nach folgenden Schemen:

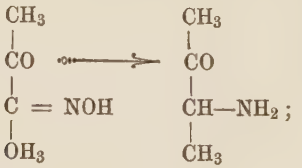


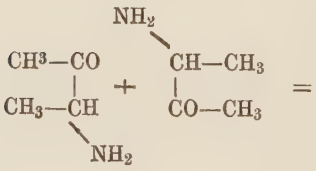
[1] Ann. 135. 181.

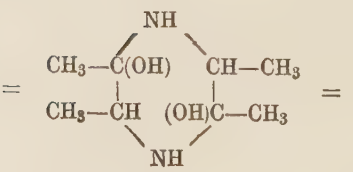
[2] Journ. chem. Soc. 1886. 825.

Hierher gehört ferner das Isoindol, welches Staedel aus Bromacetophenon mittels Ammoniak gewonnen hat, und für das Staedel[1] die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ angab. Wolff[1] analysirte diese Verbindung und fand, dass sie die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2$ hat und als Diphenylpyrazin $C_4H_2(C_6H_5)_2N_2$ aufzufassen ist.

Wolff ging nun noch einen Schritt weiter, indem er der Ansicht Ausdruck gab, dass die Bildung der Pyrazine aus Isonitrosoverbindungen auf die obige Reaction zurückzuführen sei, dass bei der Reduktion in erster Linie Amidoketone von der Formel —CO—CH—NH_2 sich bilden, welche dann die beschriebene Condensation erleiden.

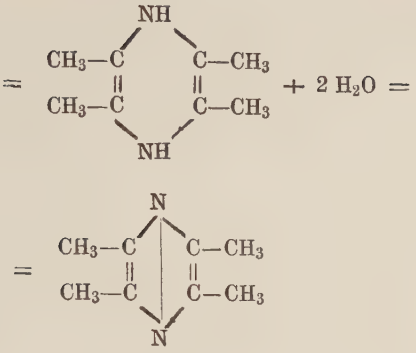






[1] Ber. XIII, 836.

[2] Ber. XX, 432, Anm.



Die Richtigkeit dieser Erklärungsweise ist später sowohl von V. Meyer und Erich Braun,[1] als auch Goedeckemeyer[2] durch das Experiment bestätigt worden.

V. Meyer und Erich Braun erhielten bei vorsichtig geleiteter Reduktion aus Isonitrosoacetophenon:

C_6H_5—CO—CH=N(OH) ein Amidoketon, nämlich das sogenannte Esoamidoacetophenon:

$$C_6H_5—CO—CH_2—NH_2.$$

Wird dies nun mit Ammoniak behandelt, so findet unter Austritt zweier Molecüle Wasser und gleichzeitiger Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zwischen zwei Molecülen Condensation zu Isoindol statt.

Zu demselben Resultat gelangt Goedeckemeyer, welcher aus Phenacylphtalaminsäure: COOH—C_6H_4—CO—NH—CH_2—CO—C_6H_5 mit concentrirter Salzsäure, das salzsaure α-Amidoacetophenon: C_6H_5—CO—CH_2—NH_2—HCl erhält, woraus mit Ammoniak das Isoindol entsteht.

---

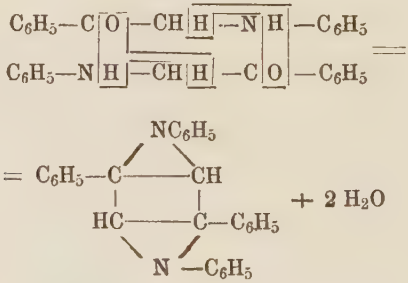
[1] Ber. XXI, 1269.

[2] Ber. XXI, 2684.

Das Pyrazin selbst glaubt Wollf[1] aus Chloracetal erhalten zu haben, indem er dieses mit Ammoniak in Acetalamin überführte. Aus diesem entstände dann durch Abspaltung der Acetalgruppe das Pyrazin.

B. Indolsynthesen.

Möhlau[2] hat bei der Zersetzung von Bromacetophenon durch Anilin eine Verbindung erhalten, der er den Charakter einer tertiären Base und in Folge der Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $C_{28}H_{22}N_2$ zusprach. Er interpretirte den Vorgang so, dass er aus zwei Molecülen des aus Bromacetophenon und Anilin gebildeten Acetophenonanilids unter Condensation zweier Molecüle, Wasser austreten liess und zwar auf folgende Art:



Den so entstandenen Körper bezeichnete er mit Diphenyldiisoindol.

---

[1] Ber. XXI, 1481.
[2] Ber. XV, 2480.

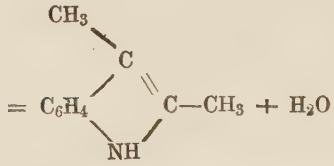
In analoger Weise erhielt Wolff aus Bromlaevulinsäure und Anilin eine Verbindung $C_{20}H_{22}N_2$, die er aber als ein Pyrazinabkömmling auffasste. Er bezeichnete diesen Körper mit dem Namen Tetramethyldiphenylhydropyrazin. — Diese Auffassung musste ja als gerechtfertigt erscheinen bei der Ueberlegung, dass Anilin sich gegen die Säure wohl ähnlich verhalte, wie das Ammoniak, abgesehen davon, dass die von Möhlau erhaltenen Resultate mit dieser Annahme im Einklang standen. Trotzdem aber hielt Wolff die in seiner ersten über dieses Thema veröffentlichten Arbeit abgegebenen Erklärungen nicht für bindend, da er entscheidende Versuche noch nicht beendet hatte.

Diese Versuche haben nun später auch ergeben, dass die Auffassung des aus Bromlaevulinsäure und Anilin entstehenden Körpers als Pyrazinderivat der Richtigkeit entbehrte. Das Verhalten des Condensationsprodukts gegen salpetrige Säure lehrte, dass nicht eine tertiäre Base $C_{20}H_{22}N_2$ sondern eine secundäre $C_{10}H_{11}N$ vorlag. — Wolff[1] wies nach, dass seine Verbindung identisch war mit dem von E. Fischer dargestellten Pr—2,3-Dimethylindol, und er gab nun für den Vorgang folgende Reactionsgleichung:

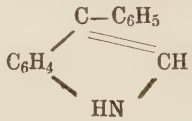
$$\begin{array}{l} \text{I. } \begin{array}{l} CO\ CH_3 \\ | \\ CH\ Br.\ CH_2{-}COOH \end{array} + C_6H_5NH_2 = \\ = \begin{array}{l} \qquad\quad CO{-}CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5NH{-}CH{-}CH_3 \end{array} + H\,Br + CO_2 \end{array}$$

[1] Ber. XXI, 123.

II. $C_6H_5NH-CH(CO-CH_3)-CH_3$ =



L. Wolff stellte schon damals die Behauptung auf, dass die Versuche von Möhlau, wenigstens die von diesem ausgeführten Dampfdichtebestimmungen nicht richtig seien, und dass das sogenannte Diphenyldiisoindol wohl Pr.—3. Phenylindol



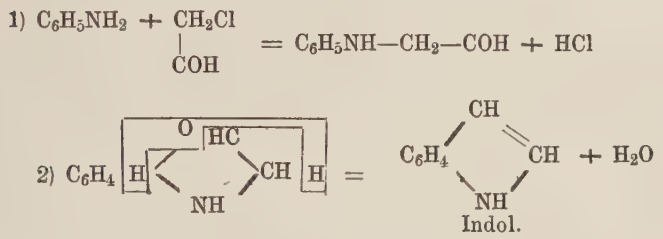
sei.

Diese von Wolff ausgesprochene Vermuthung hat sich zwar nicht ganz bestätigt, da, wie E. Fischer nachwies, das Möhlau'sche Diphenyldiisoindol identisch ist mit Pr—2—Phenylindol. Aber die Annahme Wolffs, dass dem genannten Körper das einfache Moleculargewicht zukomme, erwies sich als richtig. Denn die von Möhlau nach Publication der Wolff'schen Arbeit selbst wiederholte Dampfdichtebestimmung zwang ihn zu dem Bekenntniss, dass seine erste Bestimmung falsch gewesen sei.

Wolff verallgemeinerte seine Reaction, indem er das Anilin durch p.-Toluidin, o.-Toluidin, Monoaethylanilin, β-Naphtylamin und α-Naphtylamin ersetzte. — Es entstanden wohl characterisirte Indole, die meistens in guter Ausbeute erhalten wurden.

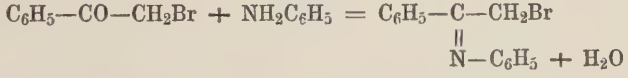
Ebenso sprechen aber für die Allgemeinheit der Wolff'schen Reaction die von Nencki und Berlinerblau[1] mit gechlortem Aldehyd und gechlortem Aceton und Anilin ausgeführten Indolsynthesen.

Die Bildung des einfachsten Indols aus Monochloraldehyd und Anilin ergiebt sich dann sofort:



Die Bildung des Diphenyldiisoindols wäre dann nach der Wolff'schen Anschauungsweise so zu verstehen, dass aus Bromacetophenon und Anilin zuerst Acetophenonanilid und hieraus unter Wasseraustritt das Indol entstehe. Dabei muss man, um sich die Bildung des Pr—2— Phenylindols zu erklären, eine Verschiebung der Phenylgruppe annehmen.

E. Fischer[2] meint jedoch, dass die Entstehung des betreffenden Körpers verständlicher werde, wenn man zunächst zwischen Bromacetophenon und Anilin Wasserabspaltung eintreten lässt.

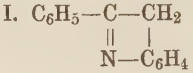


---

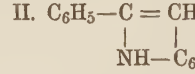
[1] Ber. XX, 753. Ref.

[2] Ber. XXI, 1076.

Scheidet aus dem so erhaltenen Produkt Bromwasserstoff aus, so würde resultiren :

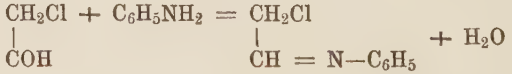


und infolge Wasserstoffverschiebung entstände dann :

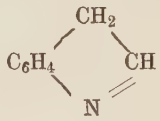


Das auf diese Weise erhaltene Bild entspricht ja allerdings der Thatsache, dass das Diphenyldiisoindol als Pr—2—Phenylindol aufzufassen ist. Jedoch erscheint es mir, als ob die bei der Wolff'schen Formulirung sich ergebende Annahme einer Phenylverschiebung ebenso gerechtfertigt wäre, wie die Wasserstoffverschiebung, die Fischer bei seiner Auffassung zulassen muss.

Letztere Interpretation ist ebenso unwahrscheinlich, wenn wir die von Nencki und Berlinerblau angegebenen Indolsynthesen nach Fischer formuliren :



Dann also tritt Salzsäure aus, wozu ein Wasserstoffatom der Phenylgruppe nöthig ist, es entsteht :

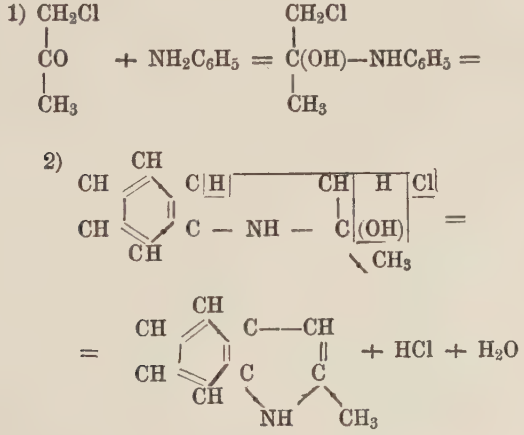


Sollte hieraus nun das Indol sich bilden, so müsste eine Wanderung eines Wasserstoffatoms der Methylen-

gruppe zum Stickstoffatom, und dadurch bedingt, eine vollständige Aenderung in den Bindungsverhältnissen erfolgen.

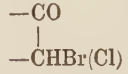
Was nun die von Nencki und Berlinerblau angegebene Entstehung des Methylketols aus Monochloraceton und Anilin angeht, so kann diese nur dann verstanden werden, wenn wir sowohl bei der Fischer'schen als auch bei der Wolff'schen Formulirung nicht unwesentliche Umlagerungen annehmen.

Jedoch ergiebt sich die Bildung des betreffenden Körpers nach meiner Anschauung leicht, wenn man der Reaction folgende Umsetzungen zu Grunde legt:



Wie schon oben erwähnt, hat L. Wolff aus seiner Bromlaevulinsäure mit den verschiedensten Aminen gut charakterisirte Indole erhalten. — Da nun Möhlau aus dem Bromacetophenon, ferner Nencki und Berlinerblau aus Monochloraldehyd oder Monochloraceton mit Anilin ebenfalls Indole

bekommen hatten, so konnte Wolff mit Recht den Satz aufstellen, das Körper, die die Gruppe

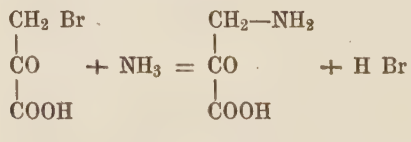


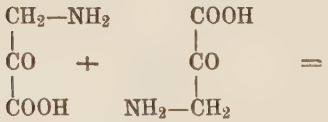
enthalten, mit den primären aromatischen Aminen Indole liefern.

Die Monobrombrenztraubensäure von der Constitution $CH_2Br—CO—COOH$ enthält nun aber die Gruppe

und so war zu erwarten, dass sie mit Ammoniak Pyrazindicarbonsäure resp. unter Kohlensäureabspaltung Pyrazin und mit Anilin Indolcarbonsäure resp. unter Kohlensäureaustritt Indol liefere. Dies könnte nach folgendem Schema stattfinden:

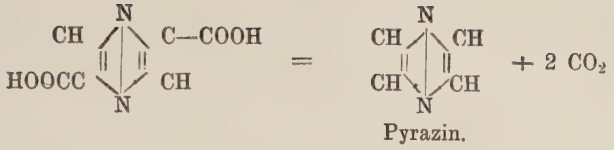
I.





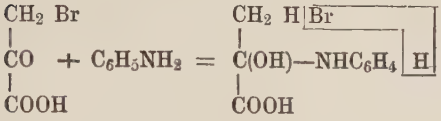
Pyrazindicarbonsäure;

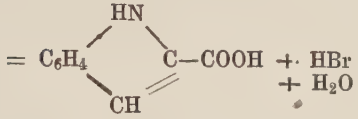
oder unter Kohlensäureabspaltung:



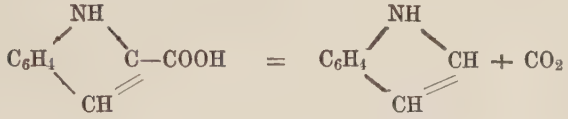
Pyrazin.

II.





Indolcarbonsäure; oder unter Kohlensäureabspaltung:



Indol.

Verhalten der Benztraubensäure gegen Brom.

Die Angaben über Monobrombrenztraubensäure, die im Wesentlichen Wislicenus und Wichelhaus zu verdanken sind, sind so ungenaue und einander widersprechende, dass es fraglich erschien, ob die Monobrombrenztraubensäure schon dargestellt und ob sie überhaupt darstellbar sei.

Die Aufgabe zerfiel demgemäss in zwei Theile; zunächst handelte es sich, wie schon oben erwähnt, um die Darstellung der Monobrombrenztraubensäure und dann um das Studium des Verhaltens der von L. Wolff benutzten Reagentien gegen die genannte Säure.

Auf den Vorschlag des Herrn Dr. L. Wolff unternahm ich den Versuch, die beiden Fragen experimentell zu beantworten.

Ehe ich die Beschreibung der Darstellungsweise der Monobrombrenztraubensäure beginne, möge es mir gestattet sein, der Uebersicht halber einen kurzen Blick auf die Literatur der bekannten Bromprodukte der Brenztraubensäure zu werfen.

Bromproducte der Benztraubensäure.

Wislicenus[1] hat 1863 gefunden, dass die Brenztraubensäure zwei Atome Brom direct bindet, wobei eine krystallinische, sehr leicht lösliche und zerfliessliche Säure entsteht. Er hat damals das Studium der Reaction nicht beendet.

Im Jahre 1868 theilte er über das Verhalten von Brom gegen Brenztraubensäure einige Details mit.[2]

Gleiche Molecüle Brom und Brenztraubensäure wurden in Röhren möglichst schnell eingeschlossen und diese bis nach beendeter Einwirkung in Eiswasser gekühlt.

Nach mehrstündigem Stehen war der ganze Röhreninhalt in eine krystallinische Masse verwandelt.

Beim Oeffnen der Röhre, wobei schwacher Druck konstatirt wurde, entwich Bromwasserstoff. Die Substanz nahm an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit auf und stiess dicke Bromwasserstoffnebel

---

[1] Ann. 126. 238.

[2] Ann. 148. 208.

aus. Wislicenus sagt, dass die Säure in wässeriger Lösung gar nicht existire, und dass auch ihre Salze nicht darstellbar seien. Er war wegen der Unbeständigkeit der Verbindung nicht in der Lage, eine Elementaranalyse derselben auszuführen.

Wislicenus kam durch recht umständliche quantitative Versuche zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von Brom auf Pyrotraubensäure ein Additionsprodukt entstehe, welches er für die Dibrommilchsäure

$$\begin{array}{l} CH_2Br. \\ | \\ CBr(OH) \\ | \\ COOH \end{array}$$

ansah.

Diese Dibrommilchsäure gäbe dann in feuchter Luft Bromwasserstoff ab unter Bildung eines krystallinischen Körpers, möglicher Weise Monobrombrenztraubensäure, welche nach seiner Ansicht so unbeständig ist, dass eine genaue Untersuchung nicht ausführbar erschien.

Stadnicki untersuchte auf Veranlassung von Wislicenus das Produkt, welches aus der sogenannten Dibrommilchsäure mit Wasser entstand, und er glaubte gefunden zu haben, dass hierbei eine Dibromdimilchsäure $C^6H^8Br^2O^5$ entstanden sei. (Ich kann mich nicht ganz der Ansicht verschliessen, dass die damals von Wislicenus und Stadnicki für Dibromdimilchsäure gehaltene Substanz event. Monobrombrenztraubensäure gewesen ist, und dass

[1] Ber. I, 264.

wohl die analytischen Versuche nicht fehlerfrei gewesen sind.) Wichelhaus[1] kommt zu anderen Resultaten wie Wislicenus: Er erhitzte ein Molecül Brenztraubensäure mit ein und mit zwei Molecülen Brom in Röhren im Wasserbade; es entstanden dabei je nach der angewandten Menge Brom-, Mono- und Dibrombrenztraubensäure.

Wichelhaus beschreibt die Monobrombrenztraubensäure als eine syrupartige Säure, die unter Abgabe von Bromwasserstoff sich beständig zersetzt und daher bei der Analyse keine scharfen Resultate giebt.

Als ich meine Untersuchung begann, standen sich also bezüglich der Monobrombrenztraubensäure die beiden Angaben von Wislicenus und Wichelhaus gegenüber, so dass nach Wislicenus' Untersuchungen die Säure eine krystallinische, aber sehr unbeständige, nicht analysirbare Substanz sei, während Wichelhaus[2] die Säure als eine syrupartige unbeständige Masse beschreibt.

Im Gegensatz zur Monobrombrenztraubensäure ist das Di- und Tribromsubstitutionsprodukt genauer untersucht.

Wie schon oben gesagt, hatte Wislicenus die Dibrommilchsäure aus Brenztraubensäure und Brom bei 0° erhalten. Die auf Wislicenus' Vorschlag von Ph. de Clermont[3] fortgesetzten Versuche haben ergeben, dass beim Einleiten von

---

[1] Ann. 152. 265.

[2] Wichelhaus Ann. 152, 625.

[3] Bull. Soc. chim. 19, 103.

Chlor in Dibrommilchsäure die Dibrombrenztraubensäure neben Pentabromaceton entsteht. Ferner bildet sich, wie ebenfalls schon oben angedeutet, die Dibromsäure beim Erhitzen von zwei Molecülen Brom und ein Molecül Brenztraubensäure und etwas Wasser auf 100°. Dabei entsteht, wie Böttinger[1] gefunden hat, auch etwas Tribrombrenztraubensäure. Die Dibrombrenztraubensäure ist im Gegensatz zu der Monobrombrenztraubensäure ausser von den genannten Forschern von Grimaux und Bodewig[2] genau untersucht. Auch die über Tribrombrenztraubensäure gemachten Angaben erscheinen einwurfsfrei. Sie entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Brenztraubensäure oder Milchsäure bei 100°. Die Eigenschaften dieser Säure sind ausführlich beschrieben.[3]

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass die Verbindung, die man für Monobrombrenztraubensäure hielt, ein unreines Produkt war, und dass es nicht gelingt, die Substanz in der angegebenen Weise darzustellen.

Gelegentlich seiner Untersuchung über das Verhalten von Brom gegen Laevulinsäure hat Wolff die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass bei Anwendung der gewöhnlichen Lösungsmittel die Monobromlaevulinsäure nicht zu erhalten ist, stets Dibromlaevulinsäure entsteht. Wolff benützte nun Salzsäure als Lösungsmittel und fand, dass es auf

---

[1] Ber. 14. 1236.

[2] Bull. 21, 390. Jahresbericht 1879, S. 609.

[3] Grimaux Bl. 21. 393.

diese Weise gelingt, die Reaction im ersten Stadium festzuhalten und die Monobromlaevulinsäure in beliebiger Quantität in guter Ausbeute zu gewinnen.

In gleicher Weise versuchte auch ich die Bromirung der Brenztraubensäure in concentrirter Salzsäure und erreichte thatsächlich das gewünschte Resultat.

— — — — — — —

Da ich zu meinen Versuchen grössere Mengen von Brenztraubensäure benöthigte, so habe ich mich bemüht, die günstigsten Versuchsbedingungen für die Reindarstellung der Säure ausfindig zu machen. Eine recht ergiebige Methode ist folgende: 3 Theile Weinsäure und 5 Theile saures schwefelsaures Kalium werden innig miteinander gemischt und in eine Retorte mit Ansatz gebracht. Diese wird vollkommen in Sand gebettet, wodurch erstens eine gleichmässige Erwärmung ermöglicht und das Springen des Glases verhindert wird. Der Ansatz dient dazu, die stark aufschäumende Masse, die etwa ein 8—10-faches Volumen der festen Substanz einnimmt, durch Umrühren mittelst Glasstab auf ein kleineres Volumen bringen zu können, da sie sonst aus dem Retortenhals heraustreten würde. Auf diese Weise erhielt ich eine recht gute Ausbeute.

Darstellung der Monobrombrenztraubensäure.

In eine auf 12—13° gehaltene Lösung von 10 gr Brenztraubensäure vom Siedepunkt 160—168° in 40 gr concentrirter Salzsäure wurden sehr langsam 18 gr Brom eingetropft, indem man vor jedem neuen Bromzusatze die Flüssigkeit sich entfärben liess. Es scheiden sich manchmal Krystalle von Dibrombrenztraubensäure ab, von denen man abfiltrirt. Die Bildung von Dibrombrenztraubensäure findet vor allen Dingen dann statt, wenn man nicht vorsichtig jede Temperaturerhöhung vermeidet. Das von dem Disubstitutionsprodukt getrennte Filtrat trägt man in das dreifache Volumen Wasser ein. Dieses Gemisch wird mit Aether extrahirt, wobei man, um alle Säure auszuziehen 35—40 Mal ausschütteln muss, da die Säure im Wasser leichter löslich ist als in Aether.

Nachdem der Aether abdestillirt ist, hinterbleibt eine gelbgefärbte dickflüssige Masse, die im Vacuum über Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd (bei Zusatz von einigen Krystallen schon in 2—3 Stunden) ziemlich rasch erstarrt.

Aus Benzol umkrystallisirt, bildet die Säure kleine nadelförmige Krystalle, während die aus Wasser erhaltene schön ausgebildete wasserhelle monokline Prismen von dem Schmelzpunkt 54° darstellt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche recht gut der Monobrombrenztraubensäure entsprechen. Die zur Analyse erforderliche Menge wurde über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet, da die Kry-

stalle über Schwefelsäure leicht eine grüne Farbe annehmen. Die Brombestimmung wurde mittels Ammoniak ausgeführt:[1]

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,2096 g	0,2035 g.
Gefundene Menge: CO^2:	0,1642 g	0,1598 g.
« « H^2O:	0,03604 g	0,0327 g.

Zur Brombestimmung angewandte Substanz.

I.	II.
0,2378 g	0,2174 g

	I.	II.
Gefundene Menge Ag Br:	0,2667 g	0,24333 g.

Berechnet für CH_2 Br CO—COOH	Gefunden. I.	II.
Br. 47,90	47,71	47,58
C 21,55	21,36	21,42
H 1,79	1,91	2,03

Die Säure bildet weisse diamantglänzende feine Nadeln, die sich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. leicht lösen. Ueber Chlorcalium aufbewahrt, zeigen sie keine Spur von Zersetzung und bleiben, wenn ganz rein, schneeweiss. Dagegen sind sie, sobald nur geringe Verunreinigungen vorhanden sind, sehr hygroscopisch und bilden an der Luft nach kurzer Zeit eine gelbliche zähe Flüssigkeit.

Ich habe übrigens auch, um die über Di- und Tribrombrenztraubensäure gemachten Angaben zu kontroliren, genannte beide Säuren auf die von mir

---

[1] Zur Kontrole wurde auch eine Analyse mittels Kalk gemacht, die, obwohl sie ca. 0,8 % Brom zu wenig ergab, erkennen liess, dass mittels Ammoniak alles Brom aus der Verbindung herausgeht.

benutzte Art der Bromirung in Salzsäure dargestellt und die angegebenen Daten bestätigen können. So erhält man nach Zusatz von 2 resp. 4 Molecülen Brom zur Brenztraubensäure in salzsaurer Lösung Di- resp. Tribrombrenztraubensäure und zwar in theoretischen Mengen, wenn die wässerige Lösung vollkommen ausgezogen wird, eine sehr langwierige Arbeit, da die letzten Partieen sehr schwer von dem Aether aufgenommen werden. Jedenfalls ist dieses Verfahren besser und vortheilhafter als das von Grimmaux angegebene.

I. Verhalten von Phenylhydrazin gegen Monobrombrenztraubensäure.

Nastvogel[1] hat Phenylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure einwirken lassen und dabei das Osazon der noch unbekannten Glyoxalcarbonsäure nach folgender Gleichung erhalten:

$$\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + 2\ H_3N_2C_6H_5 = \begin{array}{l} CH = N_2HC_6H_5 \\ | \\ C = N_2HC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O + 2\ HBr$$

Ich stellte deshalb den Versuch an, ob das Monobromsubstitutionsprodukt der Brenztraubensäure ein ähnliches Verhalten zeigt.

Bringt man die wässerigen Lösungen von Monobrombrenztraubensäure und essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte zusammen, so fällt ein schön gelbgefärbter Körper aus, der sich in überschüssiger Essigsäure wieder löst. Wenn man auf 1 Molecül

[1] Ann. 248. 85.

Monobrombrenztraubensäure 1 Molecül Phenylhydrazin anwendet und nach dreistündigem Stehen die Mischung abfiltrirt, gut mit Wasser und schliesslich mit Aether auswäscht, so erhält man einen amorphen gelben Körper, der den Schmelzpunkt 123° zeigt, sich in Alkohol und Chloroform löst, jedoch aus keinem Lösungsmittel in Krystallen zu erhalten ist. Der Körper zersetzt sich bei der Temperatur seines Schmelzpunktes unter Braunfärbung und starker Gasentwickelung. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,2000 g lieferten 0,1040 g Wasser und 0,4638 g Kohlensäure, und 0,2022 g lieferten 34 cbcm N bei 12,40° C. und 744 mm B.
II. 0,2004 g lieferten 0,1044 g Wasser und 0,4638 Kohlensäure.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2N_4$.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 63,38	63,22	62,5
H = 5,63	5,77	5,78
N = 19,71	19,5	—

Es ist also der Körper unter Austritt von Bromwasserstoff und Wasser nach folgender Gleichung entstanden:

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2Br.} \\ | \\ \mathrm{CO} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{array} + 2\ \mathrm{C_6H_5NH{-}NH_2} =$$

$$= \begin{array}{l} \mathrm{CH_3{-}NH{-}NH.\ C_6H_5} \\ | \\ \mathrm{C = N.NH.C_6H_5} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{array} + \mathrm{HBr} + \mathrm{H_2O}$$

Die Verbindung ist eine Säure, denn sie zersetzt kohlensaure Salze unter Kohlensäureentwicklung und Bildung der betreffenden Salze, aus denen mittelst Salzsäure die anfängliche Verbindung regenerirt werden kann. Es gelang mir nicht, irgend ein Salz in krystallisirter Form zu erhalten. Die Lösung des Natriumsalzes gibt beim Versetzen mit essigsaurem Blei, mit Eisenchlorid, mit Kupfervitriol und mit saurem chromsaurem Kalium hell bis dunkelbraungefärbte Niederschläge.

II. Verhalten der Monobrombrenztraubensäure gegen Ammoniak.

Die bei dieser Reaction entstehenden Körper in einer zur Untersuchung geeigneten Form zu erhalten, gelang leider nicht, und schreibe ich dieses ungünstige Resultat dem Umstand zu, dass das Pyrazin selbst, dessen Derivate ja schon durch ihre grosse Flüchtigkeit sich auszeichnen, so flüchtig ist, dass sich sehr grosse Schwierigkeiten darbieten, dieses festzuhalten. Ausserdem waren die Ausbeuten immer so gering, dass sich hierdurch noch eine weitere Komplikation einstellte. Ich will in Folgendem einige der angestellten Versuche mit genauer Angabe der Bedingungen beschreiben:

I. Versuch

5 gr Monobrombrenztraubensäure wurden mit concentrirtem Ammoniak am Rückflusskühler auf dem Wasserbad zwei Stunden erwärmt. Es trat eine sehr heftige Kohlensäureentwicklung ein, während welcher

sich das Gemenge dunkelbraun färbte. Das Reactionsprodukt wurde nach Verdünnung mit Wasser der Destillation unterworfen. Hierbei ging eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit über, die mit Aether extrahirt wurde. Der aetherische Auszug lieferte weder mit Platinchlorid noch mit Goldchlorid eine feste Verbindung. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine kleine Menge eines strahlenförmig krystallisirten Körpers zurück, der jedoch nach wenigen Minuten verschwunden war.

II. Versuch.

Ein weiterer Versuch mit 15 gr Monobrombrenztraubensäure und concentrirtem Ammoniak, wie Versuch I ausgeführt, wurde in der Art angestellt, dass man das Ende des Rückflusskühlers mit einem Salzsäure enthaltenden Gefäss verband, um hierdurch das etwaige Entweichen des Pyrazins zu vermeiden. Diese Vorsichtsmassregel erwies sich als überflüssig, da in die vorgelegte Salzsäure nur Ammoniak ging. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen destillirt, und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Da zu befürchten war, dass bei dem Abdampfen des Aethers das Pyrazin sich mit verflüchtige, wurden die ätherischen Auszüge mit Salzsäure durchgeschüttelt; die salzsaure Lösung wurde ziemlich weit eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und wieder mit Aether extrahirt. Nachdem letzterer langsam verdunstet war, hinterblieb so gut wie nichts. Ebenso erfolglos war die Untersuchung des Destillationsrückstandes, der aus einer braunen Harzmasse bestand.

III. Versuch.

Essigsaures Ammonium (4 Molecüle) wurde mit Monobrombrenztraubensäure (1 Molecül) in wässeriger Lösung zusammengebracht, wobei 14 gr Monobrombrenztraubensäure und 14 gr Essigsäure zur Anwendung kommen. Diese Mischung am Rückflusskühler drei Stunden zum Sieden erhitzt, zeigte dieselbe heftige Reaction und Braunfärbung. Nach beendeter Reaction wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und über freier Flamme destillirt, wobei das Destillat in zwei Portionen in einer in Eis abgekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Ein Theil wurde mit Aether ausgezogen, dieser Auszug wieder mit Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsaure Lösung nach Eindampfen wieder alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Nach Abdunsten des Aethers hinterblieb nur ein unbedeutender Rückstand. Der andere Theil wurde direct mit Platinchlorid versetzt, wodurch jedoch nichts ausgefällt wurde. Selbst nach starker Concentration der Lösung schied sich kein Doppelsalz ab. Der bei der Destillation gebliebene Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein Niederschlag entstand, von dem abfiltrit wurde. Dieser erwies sich, in kohlensaurem Natrium gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt, als schwarze unbrauchbare Schmiere. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Aethers die noch vorhandene Essigsäure durch Eindampfen verjagt. Es blieb eine amorphe Masse schliesslich zurück, die einer weiteren Untersuchung nicht zugänglich war.

Andere Versuche, in der Art angestellt, dass ein Gemenge von Monobrombrenztraubensäure und Ammoniak in Glasröhren eingeschmolzen fünf Stunden auf 120° erhitzt wurden, ergaben ebensowenig Resultate.

III. Verhalten von Anilin gegen Monobrombrenztraubensäure.

Während also die Ausbeute bei Behandlung der Monobrombrenztraubensäure mit Ammoniak eine so geringe war, hatte ich die Hoffnung, bei der Einwirkung von Anilin bessere Resultate zu erzielen. Begründet war diese Annahme dadurch, dass Wolff bei seiner Reaction mit Anilin bessere Ausbeute erzielte als mit Ammoniak, und dass das wahrscheinlich entstehende Product bekannt und dadurch dessen Isolirung erleichtert war. Doch auch diesmal schlugen alle Versuche fehl, und es hat sich mit Sicherheit ergeben, dass ein entsprechendes Indol nicht entsteht. – In Folgendem will ich einige der angestellten Versuche genau mittheilen:

I. Versuch.

5 gr Monobrombrenztraubensäure wurden mit 15 gr Anilin eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt, wobei eine starke Kohlensäureentwickelung zu bemerken war. Nach beendeter Reaction wurde das Product mit verdünnter Salzsäure versetzt, um das überschüssige Anilin auf diese Weise zu entfernen. Es fiel ein harziger Körper aus, der, nachdem er abfiltrirt und gut ausgewaschen war, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Das Destillat mit Aether ausgezogen, enthielt

nichts, während der Rückstand sich zu einer braunen zähen Harzmasse zusammenballte.

II. Versuch.

6 gr Monobrombrenztraubensäure und 10 gr Anilin, in möglichst wenig Essigsäure gelöst mit 50 gr Wasser in der Wärme gemischt, wurden am Rückflusskühler zwei ein halb Stunden zum Sieden erhitzt. Es trat wieder eine starke Reaction ein, und das Gemenge ballte sich zu festen braunen Harzklumpen zusammen, die sich aber bei der Destillation mit Wasserdämpfen theilweise lösten. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, jedoch ohne Erfolg, da keine ätherlöslichen Produkte vorhanden waren. Der Rückstand bestand wieder aus einer braunen Harzmasse, die einer weiteren Untersuchung nicht zugänglich war.

IV. Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf Monobrombrenztraubensäure.

Da die vorhergehenden Versuche zu keinem Resultat führten, so versuchte ich auf folgende Weise zu einem definirbaren Abkömmling der Monobrombrenztraubensäure zu gelangen. Es wurde oben bereits erwähnt, dass die Säure beim Versuch, sie zu neutralisiren, sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt, und so habe ich, um einen Einblick in die Natur des Zersetzungsproduktes zu gewinnen, das Verhalten der Säure gegen kohlensaures Natrium studirt. Zu diesem Zweck wurde die Säure mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron (gleiche

Molecüle) bei einer Temperatur von 80° versetzt. Die resultirende Flüssigkeit reagirte neutral, hatte eine braune Farbe und enthielt reichliche Mengen Bromnatrium. Aether entzog dieser Flüssigkeit nichts, deshalb wurde mit Salzsäure angesäuert und dann mit Aether extrahirt. Nach sehr oftmaligem Ausschütteln wurde ein braunes Oel erhalten, das Spuren von Krystallen absetzte, die aber trotz mannigfacher Versuche in reinem Zustande nicht zu erhalten waren.

Da nun die Möglichkeit vorlag, dass diese Säure mit Hydroxylamin ein krystallisirtes Produkt liefere, welches sich leichter in Aether löse, habe ich, wie oben, neue Mengen Monobrombrenztraubensäure mit kohlensaurem Natrium zersetzt und salzsaures Hydroxylamin auf das so entstehende Produkt einwirken lassen.

I. Versuch.

8 gr Monobrombrenztraubensäure wurden mit 5 gr kohlensaurem Natrium in wässeriger Lösung auf 80° erhitzt, nach beendeter Reaction 8 gr salzsaures Hydroxylamin zugegeben, so dass auf zwei Molecüle salzsaures Hydroxylamin je ein Molecül der beiden anderen Agentien kam. Diese Lösung blieb fünf Tage stehen, wurde dann mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine braungefärbte zähe Flüssigkeit zurück, in der schon nach kurzer Zeit Krystalle sich zu bilden anfingen. Diese jedoch von der beigemengten Schmiere zu trennen, war unmöglich, und blieben alle in dieser Richtung angestellten Versuche resultatlos, da beide Körper in allen ange-

wandten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Alkohol etc. dieselbe Löslichkeit zeigten. Ebenso war das Zinksalz als auch das Natriumsalz völlig amorph, und so oft auch die Versuche mit grösseren Mengen wiederholt wurden, es gelang dennoch nicht, eine, wenn auch noch so geringe Menge der reinen Substanz zu erhalten. Es musste desshalb von der Analyse der wahrscheinlich entstandenen Nitrosoverbindung Abstand genommen werden.

Schlusswort.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass es mir nicht möglich war, die Reaction, welche bei der Bromlaevulinsäure zu so schönen Resultaten führte, auch bei der Monobrombrenztraubensäure mit Erfolg durchzuführen. Warum hier die Einwirkung anders verläuft, als bei den übrigen Verbindungen mit der Gruppe

$$\begin{array}{l}-CO\\ \quad|\\ -CHBr(Cl)\end{array}$$

ist natürlich mit Sicherheit nicht festzustellen, allein es scheint mir, dass die bei diesem Verfahren beobachtete Abspaltung von Kohlensäure hierbei von grosser Bedeutung ist. Wenn sich aus Monobrombrenztraubensäure Kohlensäure abspaltet, so wird naturgemäss in erster Linie das zugehörige Aldehyd entstehen:

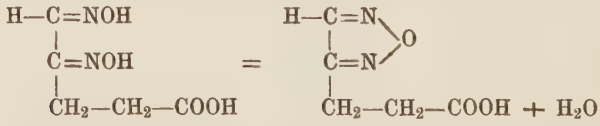
$$\begin{array}{l}CH_2Br\\ |\\ CO\\ |\\ COOH\end{array} \quad = \quad \begin{array}{l}CH_2Br\\ |\\ COH\end{array}$$

und dieses wird sich dann mit Ammoniak oder Anilin in den verschiedensten Weisen condensiren können, wobei leider immer die harzigen Produkte entstehen.

II. Ueber Furazancarbonsäure.

Einleitung.

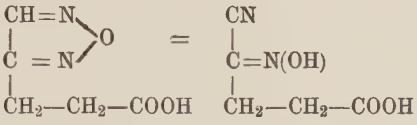
Im Anschluss an die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Untersuchung habe ich noch einige Versuche über die von L. Wolff[1] kürzlich entdeckte Furazanpropionsäure ausgeführt. Sie entsteht beim Behandeln von γ-δ-Diisonitrosovaleriansäure mit concentrirter Schwefelsäure. Nach den von Wolff gegebenen Darlegungen lässt sich diese Reaction folgendermassen formuliren:



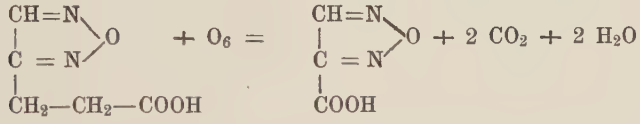
Es wird somit angenommen, dass die Abspaltung des Wassers zu einem ringförmig angeordneten Atomcomplex führt, welcher zwei Kohlenstoffatome, zwei Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom enthält. Die Beziehung dieser Verbindung zu dem Furfuran sollte durch den Namen Furazan zum Ausdruck gebracht werden. — Bei seinen eingehenden Untersuchungen stellte Wolff zunächst fest, dass die Stickstoffatome

[1] Ann. 260. 79.

dieser Säure weder in Form einer Nitroso- noch einer Cyan-Gruppe vorhanden sein können, und er fand in dem Verhalten der Verbindung gegen Natronlauge und Ammoniak einen Anhaltspunkt für die oben gegebene Auffassung. Während die Säure sich gegen concentrirte Mineralsäuren sehr beständig erweist, erleidet sie durch Natronlauge oder Ammoniak eine Umwandlung in die isomere Cyannitrosobuttersäure, entsprechend der Gleichung:



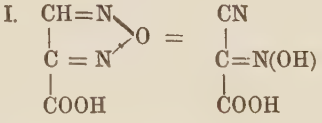
Ferner spricht für die Existenz eines solchen ringförmigen Atomcomplexes das Verhalten der Säure gegen übermangansaures Kalium; es werden bei dessen Einwirkung zwei Kohlenstoffatome unter Bildung der Furazancarbonsäure weg oxydirt. Dieser Reactionsverlauf lässt sich durch die Formel wiedergeben:

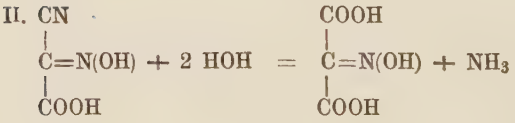


Wichtig war es vor allen Dingen zu untersuchen, ob diese letztere Verbindung noch die typischen Reactionen der Furazanpropionsäure zeige. Damit war dann nachgewiesen, dass der diese Körper characterisirende Atomcomplex auch noch in dem Oxydationsprodukt enthalten ist. Ferner konnte der ganze Verlauf hier noch klarer über-

sehen werden, weil man die durch Natronlauge entstehende Cyannitrosoessigsäure durch Verseifen leicht in die schon lange bekannte Nitrosomalonsäure musste überführen können. Gelang letzteres, so war ausser jeden Zweifel gestellt, dass die obenerwähnte Cyannitrosobuttersäure die ihr beigelegte Constitution hat.

Aus folgenden Versuchen geht nun hervor, dass sich die Furazancarbonsäure völlig analog der Furazanpropionsäure verhält, indem sie sich beim Auflösen in Natronlauge sofort in die isomere Cyannitroessigsäure umlagert. Letztere konnte dann durch Verseifen mit Natronlauge in die von Baeyer[1] entdeckte Nitrosomalonsäure übergeführt werden. Diese Umwandlungen lassen sich durch folgende Gleichungen versinnbildlichen:





Von obigem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich vor allem versucht, eine Methode aufzufinden, welche gestattet, die Furazancarbonsäure durch Oxydation der Furazanpropionsäure in beliebig grossen Mengen zu erhalten. Da die Oxydation einerseits

[1] Ann. 131. 291.

leicht zu weit geht, wie man an der Bildung von Blausäure und Kohlensäure sehen kann, andererseits aber wieder ein Theil der Säure unverändert bleibt, so konnte Wolff bisher nur soviel von dieser Verbindung erhalten, um gerade ihre Zusammensetzung ausser Zweifel stellen zu können. Unter besonderen Versuchsbedingungen gelang es mir unterdessen, 65 % der angewandten Furazanpropionsäure als Carbonsäure zu gewinnen.

Darstellung der Furazancarbonsäure.

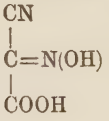
2 gr Furazanpropionsäure werden in einer Mischung von 20 gr Schwefelsäure und 100 gr Wasser gelöst und bei einer Temperatur von etwa 90° mit 20 gr übermangansaurem Kalium in vier Portionen versetzt. Man schüttelt häufig um und wartet vor neuem Zusatz des Oxydationsmittels völlige Entfärbung ab. Die Oxydation, die Anfangs ziemlich rasch vor sich geht, später sich aber verlangsamt, ist nach etwa 7—8 Stunden beendet. Man filtrirt von dem gebildeten Braunstein ab und schüttelt die Säure direkt mit Aether aus. Beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Oel, welches bald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt wird. Die erste Krystallisation ist direkt rein, während in der Lösung ein schwer zu trennendes Gemisch der Carbonsäure mit unveränderter Propionsäure zurückbleibt. Dieses wird nach Abdunsten des Benzols von Neuem der Oxydation unterworfen. Zu Folge der von Wolff ausgeführten

Analyse der freien Säure, ihres Calcium- und Silbersalzes, besitzt diese Verbindung die Zusammensetzung; $C_3H_2N_2O_3$.

Die Säure bildet glänzende weisse Blättchen, welche sich in Wasser, Aether, Alkohol und heissem Benzol leicht lösen, und beim Erkalten des letzteren in erwähnter Form auskrystallisiren. In der Capillare erhitzt, schmilzt die Substanz bei 107° zu einem farblosen Oel.

Verhalten der Furazancarbonsäure gegen kalte Natronlauge.

Cyannitrosoessigsäure.



Furazancarbonsäure löst sich mit intensiv gelber Farbe in kalter Natronlauge, und Aether entzieht der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Cyannitrosoessigsäure. Zur vollständigen Umwandlung ist es nothwendig, die alkalische Flüssigkeit einige Stunden ruhig stehen zu lassen. Unter diesen Verhältnissen geht die Umlagerung quantitativ von Statten. Nach Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein hell gefärbtes Oel, welches über Schwefelsäure bald zu einer weissen strahlenförmigen Krystallmasse erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzol in prachtvoll ausgebildeten wasserhellen Prismen erhalten wird. Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die lufttrockene Säure besitzt die Zusammensetzung $C_3H_2O_3N_2 + {}^1/_2\ H_2O$.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1776 gr angewandter lufttrockener Substanz gaben 0,0437 gr H_2O und 0,1917 gr CO_2.

0,1807 gr lufttrockener Substanz gaben 35,3 ccm N. bei 11° und 741 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	29,27	29,43
H	2,44	2,73
N	22,76	22,70

Die Säure schmilzt bei 103° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Aether und Alkohol, schwer in Benzol, Lygroïn und Schwefelkohlenstoff. Im Vacuum über Schwefelsäure verwittern die Krystalle, es entsteht dabei die wasserfreie Säure, welche bei 129° unter Aufschäumen schmilzt.

Durch folgende Analyse wurde die oben gegebene Zusammensetzung controllirt:

0,1889 gr lufttrockener Substanz verloren über Schwefelsäure im Vacuum 0,0135 gr H_2O.

Die zurückgebliebenen 0,1754 gr gaben 0,0281 gr H_2O und 0,2048 gr CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_3H_2O_3N_2 + {}^1/_2\ H_2O$
$H_2O = 7{,}14$	7,31

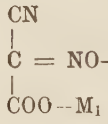
	Gefunden	Berechnet für $C_3H_2O_3N_2$
C	31,58	31,81
H	1,75	1,78

Die wasserfreie Säure schmilzt unter Aufschäumen bei 129° zu einem braunen Oel, welches bei weiterem Erhitzen plötzlich durch Abspaltung von Blausäure in die Höhe geschleudert, sich in einem krystallinischen Körper verwandelt, dessen Untersuchung mich gegenwärtig beschäftigt. Die wässerige Lösung

der Säure reagirt stark sauer, zersetzt kohlensaure Salze unter Kohlensäureentwicklung und gibt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, die bei Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet.

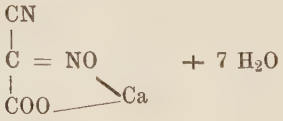
Neutrale Salze der Cyannitrosoessigsäure.

Die Darstellung von Salzen führte zu dem ganz unerwarteten, auffälligen Ergebniss, dass die Verbindung sich auch gegen kohlensaure Salze als starke zweibasische Säure verhält. Die neutralen Salze sind in wasserfreiem Zustand gelb und nach der Formel



zusammengesetzt, eine Thatsache, die nur dadurch erklärt werden kann, dass die Cyan- und Carboxyl-Gruppe der Nitrosogruppe benachbart stehen. Die sauren Salze können aus den neutralen durch Mineralsäuren erhalten werden.

Furazancarbonsaures Calcium.



wurde durch Sättigen der concentrirten kalten Säurelösung mittels kohlensaurem Calcium erhalten. Das Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, leichter in heissem und krystallisirt beim Erkalten in gut ausgebildeten weissen sechsseitigen Täfelchen, welche über Schwefelsäure unter Abgabe von

4 Molecülen Wasser in ein citronengelbes Pulver zerfallen.

Auf eine Bestimmung des gesammten Wassergehaltes musste verzichtet werden, da bei 110° die Substanz kaum Gewichtsverlust erleidet, bei höher Temperatur aber Zersetzung eintritt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2059 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure im Vacuum 0,0537 g an Gewicht und gaben 0,1005 g Ca SO_4.

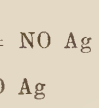
II. 0,2013 g lufttrockene Substanz ergaben 0,099 g Ca SO_4.

	Gefunden.		Berechnet für die Formel $C_3O_3N_2Ca + 7\,H_2O$
	I.	II.	
H_2O	25,59		25,89 (4 Mol.)
Ca	14,35		14,38
Ca		14,46	

Nach der unten angeführten Analyse des aus diesem Salz erhaltenen Silbersalzes kann kein Zweifel über die Zusammensetzung herrschen. Das gelbe Salz nimmt beim Stehen an der Luft wieder Wasser auf und wird weiss. Rascher erfolgt diese Umfärbung, wenn man das Salz mit einem Tropfen Wasser überschichtet. Die wässrige Lösung ist tief gelb gefärbt, und es folgt hieraus, **dass das Molecül des Calciumsalzes in Lösung jedenfalls weniger als 7 Molecül Krystallwasser enthält.**

Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung.

Neutrales cyannitrosoessigsaures Silber.



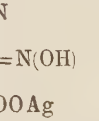
Aus der wässerigen Lösung des Calciumsalzes fällt salpetersaures Silber einen in Wasser kaum löslichen gelben, flockig krystallinischen Niederschlag, der zur Analyse gut mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Die Analyse ergab Zahlen, die für die Formel $C_3O_3N_2Ag_2$ passen.

0,1684 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1107 g Ag.

Berechnet.	Gefunden.
Ag. 65,85	65,73

Durch kochendes Wasser, welches das Salz kaum löst, wird es zersetzt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es. Durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure wird es weiss und geht dabei in das folgend beschriebene saure Salz über. In überschüssiger Salpetersäure und Ammoniak ist es leicht löslich.

Saures cyannitrosoessigsaures Silber.



Diese Verbindung fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Säurelösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Wie bereits erwähnt, entsteht es auch aus dem neutralen Salz bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure. Das zur folgenden

Analyse benutzte Material wurde aus siedendem etwas Salpetersäure haltigem Wasser umkrystallisirt und so in Form von weissen Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung $C_3N_2O_3HAg$ haben.

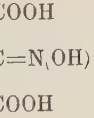
0,1580 gr, über Schwefelsäure getrockneter Substanz, gaben 0,0774 gr Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48,86	48,98

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft das Salz. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und geht dabei zum Theil in das neutrale Salz über, vollständig aber erst bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak. **Durch diese leichte Ueberführbarkeit des weissen Salzes in in das gelbe und umgekehrt ist ein bequemes Erkennungsmittel der Cyannitrosoessigsäure an die Hand gegeben.**

Verhalten der Cyannitrosoessigsäure gegen kochende Kalilauge.

Nitrosomalonsäure.



Kocht man ein Theil Furazancarbonsäure mit zwei Theilen Kaliumhydroxyd in sechs Theilen Wasser am Rückflusskühler, so lässt sich die Bildung von Ammoniak am Geruch oder mittels Platinchlorid nachweisen. Die Umsetzung wurde als beendet angesehen, nachdem der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Die rückständige stark alkalische

Lösung enthielt die berechnete Menge nitrosomalonsaures Kalium, welches in der von Baeyer angegebenen Weise isolirt und auf die freie Säure verarbeitet wurde. Sämmtliche dabei gemachten Beobachtungen stehen mit den Baeyer'schen in Uebereinstimmung.

Es wurde die Lösung mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, dann mit Alkohol versetzt. Hierbei schied sich das neutrale Kaliumsalz anfangs ölig ab, um bald zu weissen Prismen zu erstarren. Diese wurden abfiltrirt, mit Wasser wieder in Lösung gebracht und abermals mit Alkohol ausgefällt. Bei Verwendung von 2 gr Furazancarbonsäure erhielt ich 3,2 gr nitrosomalonsaures Kalium. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die für die von Baeyer gefundene Zusammensetzung $C_3O_4(NO)K_2H + H_2O$ passen:

0,1812 gr der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1465 gr K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
K	35,9	36,23

Aus dem Kaliumsalz wurde mittels salpetersaurem Silber das Silbersalz gewonnen, welches die von Baeyer angegebenen Eigenschaften und die von Conrad und Bischoff[1] ermittelte Formel $C_3O_5NHAg_2 + {}^1/_2\, H_2O$ besass.

0,1840 gr der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,11198 gr Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	61,01	60,85

[1] Ann. 209. 211.

Aus dem Silbersatz wurde endlich durch verdünnte Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt, von Chlorsilber abfiltrirt und die Lösung im Vacuum verdunstet. Die Säure blieb als strahlenförmig krystallisirter Körper zurück, der aus Aether und Benzol umkrystallisirt, über Schwefelsäure im Vacuum gut getrocknet, unter vollständiger Zersetzung und Gasentwickelung bei 139° schmolz. V. Meyer[1] gibt den Schmelzpunkt bei etwa 126° liegend an.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung gegen 60° zerfällt die Säure, genau wie Baeyer angiebt, in Blausäure und Kohlensäure, welche beide sicher nachgewiesen werden konnten. Die Zersetzung verläuft nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{C=NOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} = 2\ CO_2 + CNH + H_2O$$

Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sich die Säure unter zischendem Geräusch. Am besten ist sie aus einer Mischung von Aether und Benzol in reinem Zustand zu erhalten, aus welcher beim Verdunsten glänzend weisse Nädelchen auskrystallisiren.

---

[1] Ber. 16, 608.